

## Raportare științifică

Cu privire la implementarea proiectului în perioada Octombrie–Decembrie 2020

Titlul proiectului: **“Comportamentul în condiții simulate de mediu a unor noi sisteme polimerice multicomponente pentru materiale de acoperire rezistente la flacără”** Cod: **PN-III-P1-1.1-TE-2019-0604**

### Rezumatul etapei

Prima etapă a proiectului (2020) cuprinde trei activități. Primele două activități constau în documentarea științifică (Activitatea 1.1) și investigarea metodelor moderne de sinteză și caracterizare (Activitatea 1.2). A treia activitate (Activitatea 1.3) descrie sinteza și caracterizarea structurală a precursorului și a oligofosfonatului (OP). OP va fi utilizat în etapa următoare pentru obținerea materialelor multicomponente propuse. OP este conceput ca un poliester aromatic pentru a conferi rășinii epoxidice un caracter ecologic și necoroziv în comparație cu ignifugii pe bază de halogen. Toate activitățile propuse pentru această etapă au fost realizate în totalitate și sunt prezentate mai jos în acest raport.

### Descrierea științifică și tehnică

**Activitatea 1.1. Documentarea științifică:** - Crearea unei baze de date cu informații recente în domeniul monomerilor și polimerilor pe bază de fosfor, precum și a rășinilor epoxidice (cărți, recenzii și articole științifice, brevete); - Analiza datelor informaționale

Rășinile epoxidice au apărut încă din Al Doilea Război Mondial și numărul domeniilor de aplicare ale acestora a crescut continuu de atunci. Acest fapt se datorează numeroaselor proprietăți remarcabile, cum ar fi comportament mecanic și electric excelent, aderență foarte bună la o mare varietate de suporturi, rezistență chimică la abraziune și coroziune, duritate moderată, flexibilitate, contracție scăzută la întărire<sup>1</sup>. Datorită proprietăților lor valoroase rășinile epoxidice sunt folosite în construcții și inginerie civilă, electronică, transporturi, structuri de încapsulare în aeronautică și utilizate ca diverse produse: adezivi, acoperiri, vopsele, laminate, pardoseli, mortare, sisteme de etanșare și materiale antiderapante pentru drumuri și altele<sup>2</sup>. Reactivitatea ridicată a inelului oxiranic conferă rășinilor epoxidice o mare capacitate de reticulare prin reacție cu diferite grupări funcționale (amine<sup>3</sup>, acizi<sup>4</sup>, fenoli<sup>5</sup>, amide<sup>6</sup>, tioli<sup>7</sup>) pentru obținerea de matrici polimere utilizate în diverse aplicații<sup>8</sup>. Cu toate acestea, rășinile epoxidice sunt constituite din atomi de carbon, oxigen și hidrogen. În consecință, acestea prezintă o rezistență ignifugă redusă și o stabilitate termică scăzută<sup>9</sup>. Prin urmare, îmbunătățirea rezistenței la flacără a rășinilor epoxidice, menținând în același timp caracteristicile lor bune împreună cu reciclarea și reducerea impactului asupra mediului, rămâne o provocare principală în producția de materiale avansate pentru diferite aplicații. Îmbunătățirea rezistenței la flacără a rășinilor epoxidice poate fi realizată fie prin amestecarea cu aditivi ignifugi urmată de întărire, fie prin modificări chimice<sup>10</sup>. Deși adăugarea de organo-halogeni în rețelele epoxidice s-a dovedit a fi extrem de eficientă<sup>11</sup>, totuși folosirea în acest scop a derivaților halogenați a fost interzisă de legislația globală de mediu<sup>12</sup>. Procesul de ardere generează produse volatile extrem de toxice și corozive împreună cu cantități mari de fum<sup>13</sup>. Au fost dezvoltate mai multe strategii de modificare pentru a îmbunătăți stabilitatea termică și rezistența la flacără a rășinilor epoxidice, cum ar fi cu: fosfor<sup>14</sup>, hidroxizi dublu stratificați<sup>15</sup>, bor<sup>16</sup>, melamină<sup>17</sup>, siliciu<sup>18</sup>, montmorilonit<sup>19</sup> etc. Dintre toate metodele de modificare menționate, încorporarea compușilor organo-fosforici s-a dovedit a fi cea mai eficientă, nu numai în reducerea considerabilă a inflamabilității, ci și în scăderea numărului de produși volatili toxici degajați în timpul arderii. În funcție de structura lor, ignifugii cu fosfor pot acționa atât în fază condensată cât și gazoasă. În faza condensată, cea mai des întâlnită la aditivii cu fosfor<sup>20</sup>, produsul ignifug reduce viteza de degradare și/sau împiedică avansarea procesului de ardere. Faza gazoasă are loc prin împrăștierea entităților care mențin flacăra. În timpul arderii sau a degradării termice, structura organo-fosforică eliberează acid fosforic. Odată cu creșterea temperaturii se formează reziduu de acid polifosforic. Acesta reacționează în continuare cu entitățile aflate în descompunere prin esterificare și eliminare de apă, generând reziduuri de carbon. Conținutul de fosfor din reziduu de carbon crește odată cu concentrația de fosfor din polimerul inițial<sup>21</sup>. Reziduu se comportă ca o barieră bidirecțională prin: (i) împiedicarea propagării căldurii și oxigenului polimerului aflat în ardere și (ii) blocarea accesului compușilor volatili inflamabili și polimerului topit în zona de ardere. Se întârzie astfel semnificativ timpul de ardere sau chiar se stinge focul. Sunt întreprinse permanent cercetări pentru investigarea și înțelegerea efectelor conținutului de fosfor asupra mecanismelor de degradare termică și comportamentului la ardere a acestor materiale. Merită menționat faptul că entitățile fosforilate volatile sunt unele dintre cele mai eficiente substanțe ignifuge, deoarece

radicalii care conțin fosfor sunt de zece ori mai eficienți decât cei cu halogen și mult mai puțin toxici decât aceștia<sup>22</sup>. Monomerii voluminoși pe bază de fosfor care conțin gruparea polară P=O sunt cunoscuți pentru îmbunătățirea rezistenței la foc a diferitelor materiale. Dintre acești compuși, 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantren-10-oxid (DOPO) este utilizat pe scară largă datorită versatilității sale în posibilitățile de funcționalizare<sup>23</sup>. DOPO conține un atom de hidrogen activ, ceea ce îl face susceptibil să reacționeze cu o gamă largă de fragmente cu deficit de electroni, formând un număr mare de structuri pe bază de fosfafenantren. Încorporarea diferiților oligomeri pe bază de DOPO în matricile epoxidice nu numai că le-a îmbunătățit acestora rezistența la flacără, ci a și scăzut costurile de producție. De asemenea, ciclurile DOPO voluminoase facilitează introducerea oligofosfonaților în matricile epoxidice. Utilizarea unor astfel de aditivi pentru creșterea capacității ignifuge a rășinilor epoxidice poate duce fie la un compromis, fie oferă proprietățile optime cerute în diferite aplicații. Se știe că polifosfonații aromatici sunt ignifugi superiori în comparație cu cei nepolimerici datorită volatilității reduse și capacității de extracție mai mici. Totodată, polifosfonații induc o compatibilitate bună în matricile polimere<sup>24</sup>. Polifosfonații se obțin de obicei prin reacția de policondensare între bisfenoli și dicloruri alchil (aril) fosfonice<sup>25</sup>.

### **Activitatea 1.2. Investigarea tehnicilor și metodelor instrumentale moderne: - Selecție pe baza informațiilor din literatura de specialitate a metodelor de investigare și caracterizare**

Caracterizarea structurală a compușilor obținuți va fi realizată utilizând: spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier (FTIR), rezonanța magnetică nucleară de proton (<sup>1</sup>H-RMN), microscopia electronică de baleaj (SEM) și spectroscopie cu raze X de energie dispersată (EDX). Analiza termogravimetrică (TGA) va fi utilizată pentru degradarea termică a probelor în atmosferă inertă și oxidativă. Produsele gazoase rezultate vor fi identificate cu dispozitive cuplate TGA-FTIR și Py-GC-MS. Capacitatea ignifugă va fi testată prin **con calorimetrie**. O **lampă de presiune medie cu mercur** (100 W) și lungime de undă de 365 nm va fi utilizată pentru fotoiradierea materialelor multicomponente. Studiile de modificare a culorii în timpul fotoiradierii se vor realiza cu un **colorimetru**. Spectroscopia **UV-Vis** cu o sferă integrată va fi utilizată pentru măsurători de reflectanță.

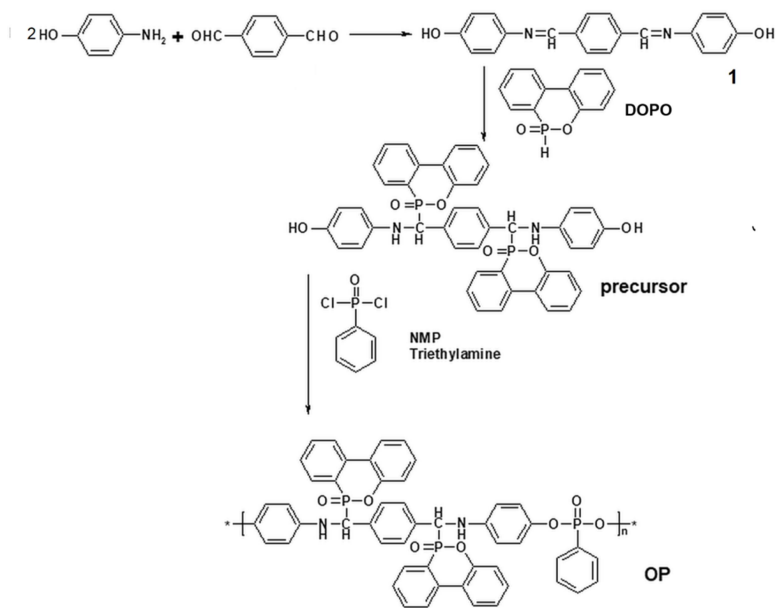
### **Activitatea 1.3. Sinteza și caracterizarea structurală a precursorului oligofosfonatului; Sinteza și caracterizarea structurală a oligofosfonatului sintetizat.**

#### **1.3.1. Sinteza și caracterizarea structurală a precursorului oligofosfonatului**

4,4'-Tereftaliliden-bis(*p*-hidroxianilină) (Compusul 1), a fost sintetizat prin reacția 4-aminofenolului (0.2 moli), aldehidă tereftalică (0.1 moli) și o cantitate catalitică de acid 4-toluensulfonic dizolvate în 300 ml etanol uscat (Schema 1). Amestecul a fost refluxat timp de 3 ore sub agitare. După răcire la temperatura camerei, produsul a fost separat prin precipitare într-un amestec de apă-gheață, filtrat, spălat cu apă distilată și uscat sub vid. Produsul final a fost recristalizat din toluen. Sinteza bis((6-oxido-6H-dibenz [c, e] [1,2] oxafosforinil)-(4-hidroxianilină)-metilen)-1,4-fenilenă (precursorul oligofosfonatului) s-a realizat prin reacția compusului 1 cu DOPO. Compusul 1 (14.62 g, 0.0462 moli), DOPO (20 g, 0.0926 mol) și etanolul uscat (103 ml) au fost introduse într-un balon rotund echipat cu un condensator și un agitator magnetic. Amestecul a fost agitat la 50 °C timp de 12 ore sub atmosferă de azot. Precipitatul rezultat a fost filtrat, spălat cu etanol și uscat sub vid (randament: 90%). **Caracterizare:** FTIR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3265 (NH), 3060 (C-H aromatic), 1477 (P-Ar), 1218 și 1142 (P=O), 1043 (P-O-C), 914 (P-O-Ar), 753. <sup>1</sup>H-RMN (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, d, ppm): 8.50 (m, 2H), 8.17 (m, 4H), 7.88 (m, 2H), 7.68 (m, 2H), 7.56 (m, 2H), 7.42 (m, 2H), 7.34 (m, 4H), 7.18 (m, 2H), 6.54 (m, 8H), 6.1 și 5.6 (m, 2H, N-H), 5.4 și 4.9 (m, 2H, CH-P).

#### **1.3.2. Sinteza și caracterizarea structurală a oligofosfonatului (OP)**

OP a fost obținut prin reacția de policondensare în soluție a unei cantități echimolare a precursorului cu diclorură fenilfosfonică (Schema 1). Într-un balon echipat cu un condensator de reflux, agitator magnetic și intrare și ieșire azot au fost introduse și amestecate precursorul (7.48 g, 0.01 moli), N-metil-2-pirolidonă (NMP) (30 ml) și trietilamină (3 ml). După obținerea unei soluții omogene, s-a adăugat sub agitare diclorură fenilfosfonică (1.95 g, 0.01 moli), timp de 0.5 ore. Balonul de reacție a fost apoi scufundat într-o baie de ulei la 50 °C și amestecul a fost agitat puternic timp de 8 ore. Soluția rezultată a fost apoi răcită la temperatura camerei și turnată în metanol. Solidul obținut a fost filtrat și redizolvat în NMP. Oligomerul a fost izolat prin precipitare în apă, spălat de mai multe ori cu apă și uscat la 60 °C într-o etuvă de vid timp de 24 de ore, rezultând o pulbere (randament: 94%).



Schema 1. Sinteza precursorului și a OP

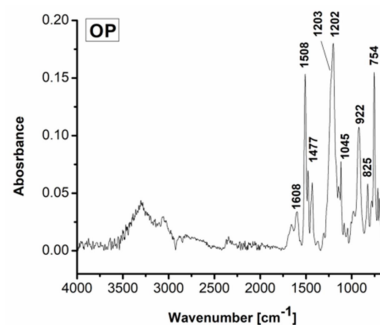


Figura 1. Spectrul FTIR al OP

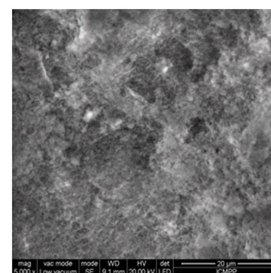


Figura 2. Micrografie SEM a OP

### Caracterizarea oligofosfonatului (OP)

**Caracterizarea structurală** a OP a fost realizată prin spectroscopie FTIR (Figura 1). Componenta OP a prezentat o bandă de absorbție ascuțită la  $1477\text{ cm}^{-1}$ , descriind vibrațiile aromatice de valență P–C. Benzile de la  $1202\text{ cm}^{-1}$  și  $922\text{ cm}^{-1}$  corespund vibrațiilor aromatice de întindere P–O–C. Banda la  $1045\text{ cm}^{-1}$  a fost atribuită vibrațiilor de întindere asimetrice ale legăturii P–O–C alifatic. Banda de la  $1203\text{ cm}^{-1}$  corespunde întinderii aromatice P=O. Vibrațiile de deformare ale inelelor DOPO aromatice 1,2-disubstituite generează banda la  $754\text{ cm}^{-1}$ , în timp ce banda la  $825\text{ cm}^{-1}$  este caracteristică vibrațiilor de deformare ale inelelor *p*-fenilenice. Semnalele la  $1608$  și  $1508\text{ cm}^{-1}$  corespund vibrațiilor aromatice de valență C=C. **Caracterizarea morfologică** a OP a fost realizată prin SEM și este prezentată în Figura 2. OP are o solubilitate crescută în solvenți aprotici polari: dimetilformamidă (DMF), *N,N*-dimetilacetamidă și NMP. Această solubilitate este indusă de prezența entităților voluminoase DOPO în diol, ce cresc volumul liber al lanțului polimer și facilitează difuzia solventului între macromolecule. Prin metoda cromatografiei pe gel permeabil (GPC) s-au determinat masele moleculare și distribuția lor pentru OP. Masa moleculară medie numerică ( $M_n$ ) a fost de  $6184\text{ g mol}^{-1}$ , iar masa moleculară medie gravimetrică ( $M_w$ ) a fost de  $6501\text{ g mol}^{-1}$ . Polidispersitatea ( $M_w/M_n$ ) a fost 1.051. Curba GPC a arătat o distribuție îngustă a maselor moleculare. Valorile relative mici ale maselor moleculare sunt o consecință a entităților voluminoase DOPO care scad reactivitatea grupelor funcționale și împiedică propagarea policondensării. **Vâscozitatea inerentă** a fost determinată la o concentrație de 0,5% (masă / volum) soluție oligofosfonatului în NMP la  $25\text{ }^\circ\text{C}$  pe un viscosimetru Ubbelohde și a fost  $0.95\text{ cL g}^{-1}$ , caracteristică polimerilor cu mase moleculare mici.

### Concluzii

În vederea îndeplinirii obiectivelor propuse au fost realizate și selectate studiile de literatură în sinteză modernă și tehnici instrumentale pentru definirea problemelor și elaborarea studiului experimental. Membrii echipei au stabilit planuri lunare de activitate detaliate. A fost realizată o comunicare eficientă a problemelor de cercetare administrativă, tehnică și financiară, atât în cadrul echipei, cât și cu autoritatea contractantă. Întreaga echipă de cercetare a fost implicată în elaborarea raportului de etapă. Sinteza și caracterizarea structurală a precursorului și oligofosfonatului au fost realizate cu succes. **Un articol a fost acceptat spre publicare într-un jurnal cotate ISI și un alt articol este în curs de redactare.**

**Echipa de cercetare și-a îndeplinit obiectivele cu 100% grad de realizare.**

Director Proiect,  
Dr. Varganici Cristian-Dragoș

Varganici

## Bibliografie

- [1] R. Thomas, P. Vijayan, S. Thomas, *Recycling of thermosetting polymers*, in: A. Fainleib, O. Grigoryeva (Eds.), *Recent Developments in Polymer Recycling, Transworld Research Network, Kerala*, **2011**, pp. 122; [2] M.H. Irfan, *Chemistry and Technology of Thermosetting Polymers in Construction Applications*, Springer Science and Business Media, Dodrecht, **1998**, pp. 78–96, 230–239; [3] C. Luo, J. Zuo, J. Zhao, *High Perform. Polym.* **25** (2013) 986–991; [4] T.V. Kosmidou, A.S. Vatalis, C.G. Delides, E. Logakis, P. Pissis, G.C. Papanicolaou, *EXPRESS Polym. Lett.* **2** (2008) 364–372; [5] A. Soulintzis, G. Kontos, P. Karahaliou, G.C. Psarras, S.N. Georga, C.A. Krontiras, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **47** (2009) 445–454; [6] W. Zhang, X. Li, L. Li, R. Yang, *Polym. Degrad. Stab.* **97** (2012) 1041–1048; [7] F.–L. Jin, S.–J. Park, *Polym. Degrad. Stab.* **97** (2012) 2148–2153; [8] D. Rosu, C.–D. Varganici, L. Rosu, O.M. Mocanu, *Thermal degradation of thermosetting blends*, in: P.M. Visakh, Y. Arao (Eds.), *Thermal Degradation of Polymer Blends, Composites and Nanocomposites*, Springer, Cham, **2015**, pp. 17–21. [9] A. Toldy, A. Szabó, Cs. Novák, J. Madarász, A. Tóth, Gy. Marosi, *Polym. Degrad. Stab.* **93** (2008) 2007–2013; [10] J.A. Mikroyannidis, D.A. Kourtides, *J. Appl. Polym. Sci.* **29** (1984) 197–209; [11] C.H. Lin, S.L. Chang, T.P. Wei, S.H. Ding, W.C. Su, *Polym. Degrad. Stab.*, **95** (2010) 1167–1176. [12] S. Gaan, L. Mauclair, P. Rupper, V. Salimova, T.–T. Tran, M. Heuberger, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **90** (2011) 33–41; [13] L.W. Weber, H. Greim, *J. Toxicol. Environ. Health* **50** (1997) 195–215; [14] Y.–J. Xu, J. Wang, Y. Tan, M. Qi, L. Chen, Y.–Z. Wang, *Chem. Eng. J.* **337** (2018) 30–39; [15] C.–H. Tseng, H.–B. Hsueh, C.–Y. Chen, *Compos. Sci. Technol.* **67** (2007) 2350–2362; [16] C. Martín, G. Lligadas, J.C. Ronda, M. Galià, V. Cádiz, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **44** (2006) 6332–6344; [17] S.M. Cakic, I.S. Ristic, V.M. Jašo, R.Ž. Radičević, O.Z. Ilíc, J.K.B. Simendic, *Prog. Org. Coat.* **73** (2012) 415–424; [18] Y. Zheng, K. Chonung, X. Jin, P. We, P. Jiang, *J. Appl. Polym. Sci.* **107** (2008) 3127–3136; [19] B. Guo, D. Jia, C. Cai, *Eur. Polym. J.* **40** (2004) 1743–1748; [20] V. Benin, S. Durganala, A.B. Morgan, *J. Mater. Chem.* **22** (2012) 1180–1190; [21] T.–S. Leu, C.–S. Wang, *J. Appl. Polym. Sci.* **92** (2004) 410–417; [22] Y. Qi, Z. Weng, Y. Kou, L. Song, J. Li, J. Wang, S. Zhang, C. Liu, X. Jian, *Chem. Eng. J.* **406** (2021) 126881; [23] D. Sun, Y. Yao, *Polym. Degrad. Stab.* **96** (2011) 1720–1724; [24] S. Roy, S. Maiti, *Polymer* **39** (1998) 3809–3813; [25] I.–D. Carja, D. Serbezeanu, T. Vlad–Bubulac, C. Hamciuc, A. Coroaba, G. Lisa, C.G. López, M.F. Soriano, V.F. Pérez, M.D.R. Sánchez, *J. Mater. Chem. A* **2** (2014) 16230–16241.